



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62129858 A**(43) Date of publication of application: **12.06.87**

(51) Int. Cl

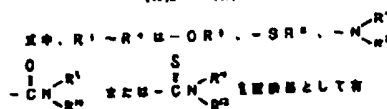
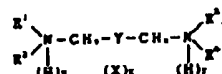
**G03C 7/42**(21) Application number: **60270547**(22) Date of filing: **29.11.85**(71) Applicant: **KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD**(72) Inventor: **YAMASHITA KIYOSHI****(54) PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the processing method of a color photography which has an excellent bleaching rate and a low toxicity and is suitable for a demand of a pollution prevention by processing the titled material with a processing solution having a bleaching ability in the presence of a compd. shown by the specific formula.

**CONSTITUTION:** The processing method of the photosensitive material is a method of processing the titled material image wisely exposed, with a coloring developer followed by processing it with a processing solution having a bleaching ability, and contg. a metallic complex salt or a persulfate of an org. acid. Said processing method is effected with the processing solution having the bleaching ability in the presence of the compd. shown by the formula. In the formula, Y is an org. bivalent group containing an aromatic bivalent group in said group, and is preferably an arylene, an aromatic heterocyclic bivalent group, and a residue bound  $\approx 2$  said groups directly or through an alkylene or an oxygen atom, etc. The compd. shown by the formula is preferably added to the photographic constituting layer or the processing solution having the bleaching

ability and/or the processing solution used for a forward step of said processing step used the prescribed processing solution.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&amp;Japio



Yはアルキル基を有し、 $R^1 \sim R^2$ は本発明の目的を達成するために必要とされる基であり、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ は結合して環状構造とすることができるように、Yは芳香族の2個の炭素原子を有する2個の官能基を有し、Xはイオンを有し、n及びmはそれぞれ0または1であり、nは0、1、2、3または4である。

但し、 $R^1 \sim R^2$ が同時にプロトン基であることはない。

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 7/42

識別記号

庁内整理番号

8205-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真材料の処理方法

⑯ 特 願 昭60-270547

⑰ 出 願 昭60(1985)11月29日

⑱ 発 明 者 山 下 潔 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 社  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

明細書の浄書(内容に変更なし)  
 明 細 書

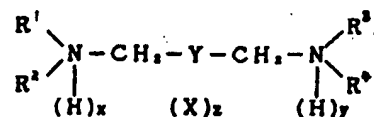
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真材料の処理方法

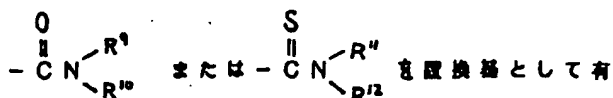
## 2. 特許請求の範囲

露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像液で処理した後、有機酸の金属錯塩または過酸塩を含有する漂白液を有する処理液での処理工程を含む工程を連続させるハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に於て、該漂白液を有する処理液での処理工程を一般式〔I〕の化合物の存在下行う事の特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料の処理方法。

一般式〔I〕



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は  $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{SR}^6$ 、 $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^7 \\ \diagdown \text{R}^8 \end{array}$



するアルキル基を表わし、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}^7$  と  $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  と  $\text{R}^{10}$  及び  $\text{R}^{11}$  と  $\text{R}^{12}$  は結合して環素原子と共に複素環を形成してもよく、Y は芳香族性の2価の有機基を基中に有する2価の有機基を表わし、X はイオンを表わし、x 及び y はそれぞれ0または1であり、z は0、1、2、3または4である。

但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  が同時にヒドロキシ基である事はない。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用技術分野)

本発明は露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像、漂白および定着するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法(以下カラー写真処理方法と称する)に関するものであり、とくに漂白作用に係るカラー写真処理方法に関するものである。

(従来技術)

一般に露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像処理してカラー画像を得るには、現色

現像工程後に、現像された銀像を溶化剤（漂白剤）によって漂白し、次いで定着剤によって定着する工程が施される。このような漂白と定着とを別個の処理工程で行なう方式に対し、迅速処理化、省力化を目的として処理工程をより簡略化し、漂白と定着とを同時に一工程で完了させる漂白定着と称される処理方式が提案されている。

また一方塩化第二鉄を漂白剤として用いたものは pH が非常に低く溶化力が著しく大きく漂白には好都合であるが、これを収容する処理機の部材が腐蝕され易いという欠点を有するとともに、漂白処理した後の水洗処理工程で乳剤層中に水酸化鉄を析出し所謂スチンを発生するという欠点を有する。

これらの漂白剤に比べ、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄錯塩の如き有機金属錯塩及び過硫酸塩は、毒性が少なく公害対策上有利なためこれを漂白剤として使用することが近年推奨されているが、溶化力が比較的小さく従って漂白力が不十分であり、特に、沃臭化銀乳剤を主体とし且つ色増感された

高感度のハロゲン化銀カラー写真感光材料を処理する場合には、漂白作用が不十分で脱銀が不良となり、漂白もしくは、漂白定着効率が小さく、目的を達することが困難である。

このように公害防止上の要請からすれば、漂白剤としては有機酸の金属錯塩或は過硫酸塩を使用することが望ましいが、前述したように漂白力不足という結果を生ずるのでこの点を解決しなければ高感度カラー写真感光材料を迅速に処理するという目的を達することができない。

従来、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄錯塩の如き有機酸の金属錯塩を漂白剤とする漂白液もしくは漂白定着液の漂白能力を高める手段として種々の漂白促進剤を液に添加することが提案されている。このような漂白促進剤としては、例えば特公昭 45-8506号に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭 48-280号に記載されている如きセレノ尿素誘導体、英特許 1,138,842号に記載されている如き5員環メルカプト化合物、特公昭 46-556号に記載されている如き脂肪族アミン、あるいは

スイス特許 336,257号に記載されている如きチオ尿素誘導体、チアソール誘導体、チアウアソール誘導体等がある。

また、過硫酸塩を漂白剤とする漂白液の漂白能力を高める漂白促進剤としては、例えば米国特許 3,772,020号、同 3,893,858号およびリサーチ、ディスクロージャー No. 15704に記載されたアミノ化合物が知られている。

しかしながら、これらの漂白促進剤の多くは必ずしも充分満足し得る漂白促進効果を奏せず、また漂白促進効果は優れていても処理液中での安定性に欠けるため処理液の有効寿命が短く長期保存に耐え難いという欠点を有するもの、あるいは漂白液もしくは漂白定着液で処理する前の工程に使用する所謂前処理液中にそれを含有せしめた時には漂白促進効果が得られない等の欠点を有するものが多い。

#### （発明の目的）

本発明の第一の目的は、毒性が低く公害防止の要請に適合し、漂白速度において優れたカラー写

真処理方法を提供することである。

本発明の第二の目的は、漂白剤として有機酸の金属錯塩を用いる漂白処理もしくは漂白定着処理において漂白速度を高めることのできる漂白促進剤を用いたカラー写真処理方法を提供することである。

本発明の第三の目的は、漂白液もしくは漂白定着液に含有せしめた場合に、漂白速度を高めることができ、かつ安定性のよい処理液を得ることができる漂白促進剤を用いたカラー写真処理方法を提供することである。

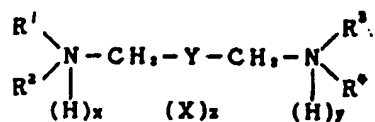
本発明の第四の目的は、ハロゲン化銀カラー写真材料中に含有せしめた場合にも、漂白速度を高めることのできる漂白促進剤を用いたカラー写真処理方法を提供することである。

本発明の第五の目的は、とくに漂白定着工程を施すカラー写真処理方法において、漂白定着速度を高め処理時間を短縮化し、画質の良好なカラー写真画像を得ることのできる漂白定着促進剤を用いたカラー写真処理方法を提供することである。

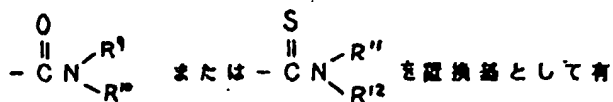
(発明の構成)

前記した本発明の目的は、陰像露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像液で処理した後、有機酸の金属錯塩または過硫酸塩を含有する漂白能を有する処理液での処理工程を含む工程を後続させるハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に於て、該漂白能を有する処理液での処理工程を一般式〔I〕の化合物の存在下行う事の特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法により達成される。

一般式〔I〕



式中、 $R^1 \sim R^4$  は  $-OR^5$ 、 $-SR^6$ 、 $-N \begin{smallmatrix} R^7 \\ R^8 \end{smallmatrix}$



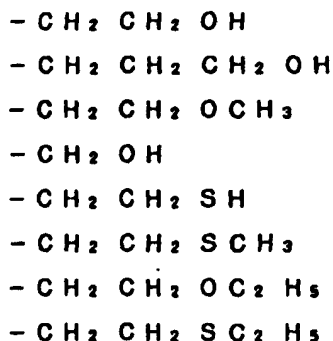
を置換基として有するアルキル基を表わし、 $R^5 \sim R^{12}$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^9$  と

は、炭素原子数 1～5 のものが好ましく、置換基を有していてもよい。

$R^7$  と  $R^8$ 、 $R^9$  と  $R^{10}$  または  $R^{11}$  と  $R^{12}$  が結合して窒素原子と共に形成してもよい複素環は、飽和であっても不飽和であってもよく、好ましくは 5～7 員のものであり、具体的にはピペリジン環、モルホリン環が挙げられる。 $R^1 \sim R^4$  の中

でも好ましいのは、 $-SR^6$  または  $-C \begin{smallmatrix} S \\ || \end{smallmatrix} - N \begin{smallmatrix} R^{11} \\ R^{12} \end{smallmatrix}$  を置換基として有するものである。

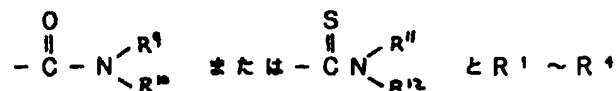
$R^1 \sim R^4$  で表わされるアルキル基の具体例としては、以下のものが挙げられる。



$R^{10}$  及び  $R^{11}$  と  $R^{12}$  は結合して複素原子と共に複素環を形成してもよく、 $Y$  は芳香族性の 2 価の有機基を基中に有する 2 価の有機基を表わし、 $X$  はイオンを表わし、 $x$  及び  $y$  はそれぞれ 0 または 1 であり、 $z$  は 0、1、2、3 または 4 である。

但し、 $R^1 \sim R^4$  が同時にヒドロキシ基である事はない。

$R^1 \sim R^4$  により表わされるアルキル基としては、上記置換基である  $-OR^5$ 、 $-SR^6$ 、 $-N \begin{smallmatrix} R^7 \\ R^8 \end{smallmatrix}$



が結合する窒素原子を結合する直鎖部分の炭素原子数が 1～5 のものが好ましく、1～3 のものがより好ましい。又、 $R^1$  と  $R^3$ 、 $R^2$  と  $R^4$  がそれぞれ同じ基であることが好ましい。 $R^1 \sim R^4$  により表わされるアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、上記の置換基以外の置換基を有していてもよい。

$R^5 \sim R^{12}$  により表わされるアルキル基として



以下余白

Yにより表わされる芳香族性の2価の有機基を基中に有する2価の有機基として好ましいものとしてはアリーレン、芳香族複素環2価基及びこれらの基が2以上、直接またはアルキレン、シクロアルキレン、非芳香族複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^{13}-$  ( $R^{13}$ は水素原子、アルキル基またはアリアル基を表わす。)、 $-CONR^{14}-$  ( $R^{14}$ は $R^{13}$ と同義)もしくは $-SO_2NH-$ を介して結合したものが挙げられる。

該アルキレンとして好ましいものとしては炭素数1~15のものが挙げられ、該アリーレンとして好ましいものとしてはフェニレン、ナフタレンが挙げられ、シクロアルキレンとしては5~7員のもの好ましいものとして挙げられる。芳香族複素環としては、ピリジン、フラン、チオフェンが挙げられ、非芳香族複素環としてはテトラヒドロフランが例示される。

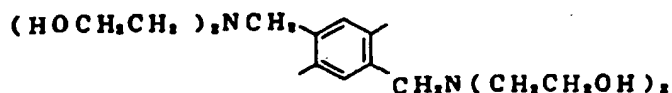
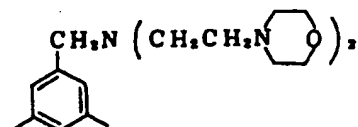
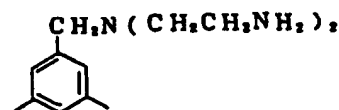
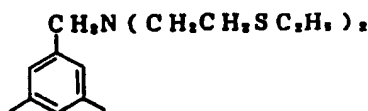
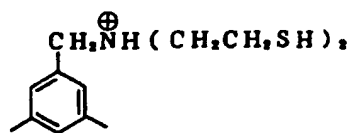
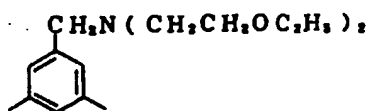
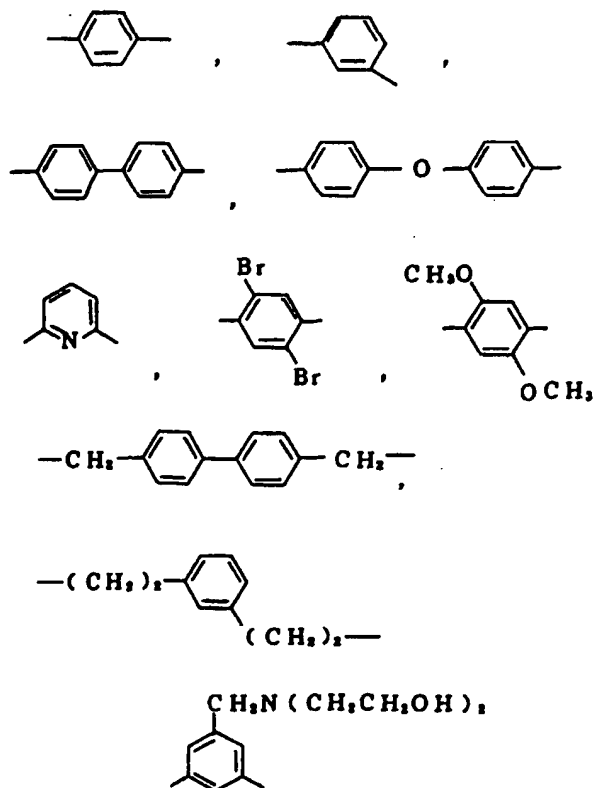
上記のYで示される芳香族性の2価の有機基を基中に有する2価の有機基は置換基を有してもよ

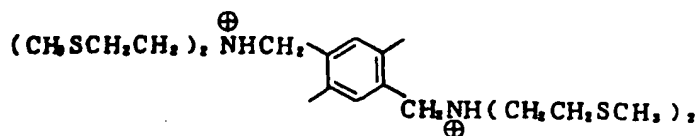
く、該置換基としては、ハロゲン、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、 $-COOM^1$ 、 $-SO_2M^2$  ( $M^1$ 及び $M^2$ は酸、塩またはエステルを形成するに必要な原子または基を表わす。)スルホンアミド、スルファモイル、カルボンアミド、カ

ルバモイル及び $-CH_2N\begin{matrix} R^{15} \\ R^{16} \\ (H)_p \end{matrix}$  ( $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は $R^1$ と同義であり、 $y$ 、 $p$ は0又は1である。)が好ましいものとして挙げられる。

以下余白

Yとして表わされる2価の有機基の具体例としては以下のものが挙げられる。





以下余白

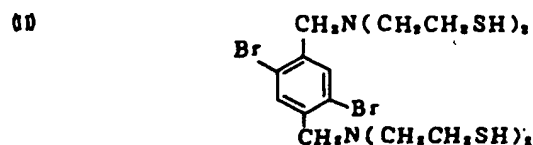
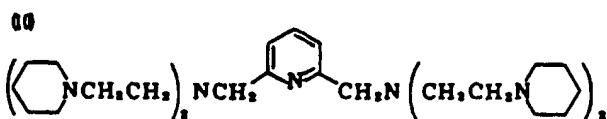
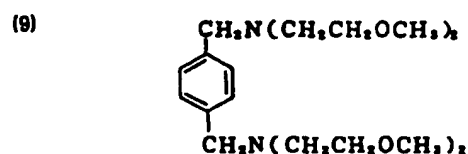
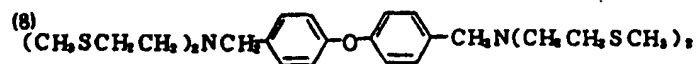
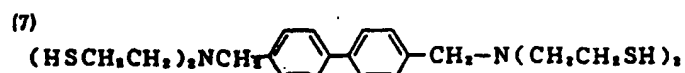
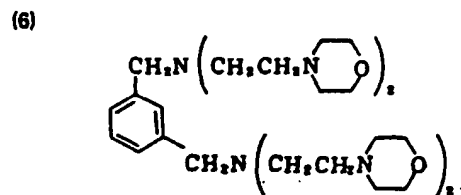
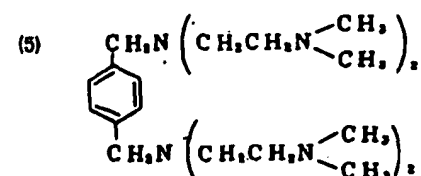
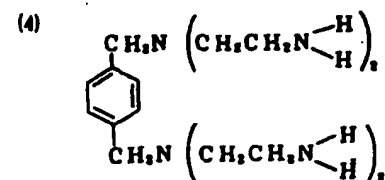
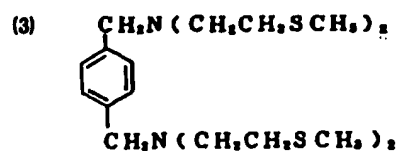
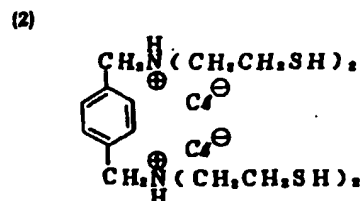
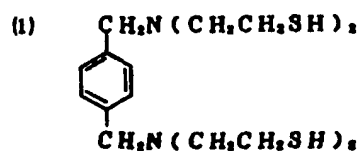
Xで表わされるイオンは一般式の化合物の電荷バランスをとるためのイオンであり、負イオンの場合と正イオンの場合がある。

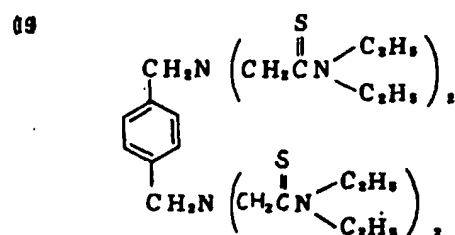
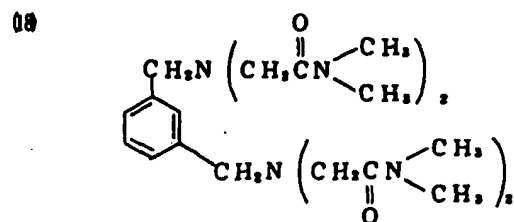
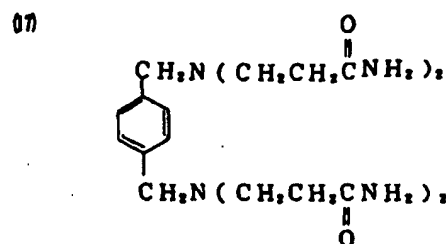
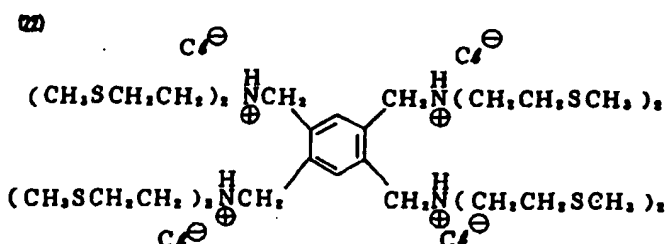
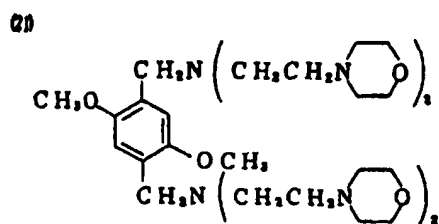
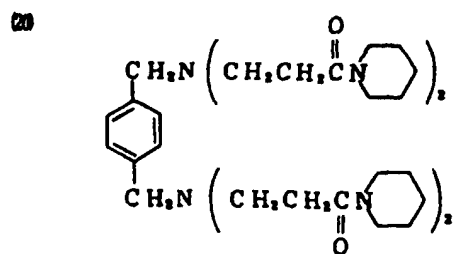
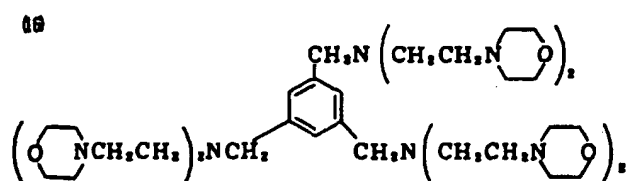
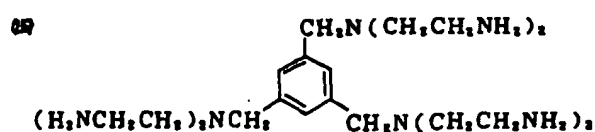
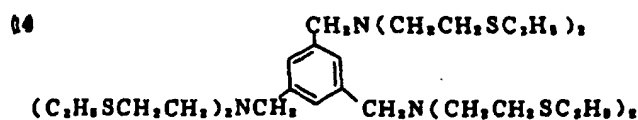
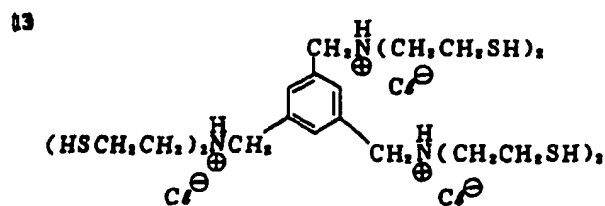
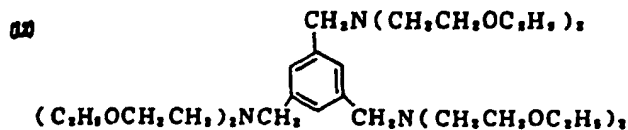
負イオンの例としてはハロゲンイオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、硝酸イオンが挙げられ、正イオンとしてはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンが例示される。

次に前記一般式により示される化合物を例示するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

以下余白

## 例示化合物





前記一般式〔I〕で示される化合物は、写真構成剤中、漂白能を有する処理液及び／又は該処理液による処理工程より前の工程に用いられる処理液、いわゆる前処理液中に添加されることが好ましい。

前処理液とは、現像工程を行なった後の処理液であって且つ漂白能を有する処理液の前の処理液を意味する。前処理液は通常は漂白能を有する処理液による処理工程の直前に用いられるが、必ずしも直前である必要はなく、前処理液と漂白能を有する処理液の間にはさらに他の処理液が介在してもよい。

上記写真構成剤としては、ハロゲン化銀乳剤層及び／または、その隣接層が好ましい。

該化合物を写真構成剤中にのみ用い、処理液中に添加しない場合、その添加量としては  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル/㎡ の範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル/㎡ がより好ましい。

漂白能を有する処理液中または前処理液中に、該化合物を用いる場合には  $1 \times 10^{-3} \sim 1$  モル/

2の範囲が好ましく、 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/2がより好ましい。

上記漂白能を有する処理液としては、例えば漂白定着液及び漂白液が挙げられる。

本発明の化合物を処理液中に添加する場合には、水またはアルカリ、有機酸等の水溶液に予め溶解して添加するのが一般的であるが、必要に応じて有機溶媒を用いて溶解して添加しても、その漂白促進効果にはなんら影響はない。

本発明における漂白工程に用いる漂白液もしくは漂白定着液において使用される漂白剤としては、現像によって生成した金属銀を酸化してハロゲン化銀にかえると同時に発色剤の未発色部を発色させる作用を有するもので、有機酸の金属錯塩または過硫酸塩が用いられる。

有機酸の金属錯塩を構成する金属イオンとしては鉄、銅、コバルトが好ましく、特に第2鉄イオンが好ましい。

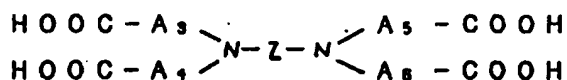
該有機酸としては、多価（好ましくは2～4価）カルボン酸が好ましく、特に好ましい有機酸とし

ては、例えば下記一般式〔Ⅱ〕または〔Ⅲ〕で示されるアミノポリカルボン酸がある。

一般式〔Ⅱ〕



一般式〔Ⅲ〕



前記各一般式中、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$ 、 $\text{A}_4$ 、

$\text{A}_5$  および  $\text{A}_6$  はそれぞれ置換もしくは無置換炭化水素基、Zは炭化水素基、酸素原子、硫黄原子もしくは  $\text{N}-\text{A}_7$  ( $\text{A}_7$  は炭化水素基もしくは低級脂肪族カルボン酸) を表わす。

これらのアミノポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。前記一般式〔Ⅱ〕または〔Ⅲ〕で示されるアミノポリカルボン酸もしくはその他のアミノポリカルボン酸の代表的な例としては、次の如きものを挙げることができる。

エチレンジアミンテトラ酢酸

ジエチレントリアミンペンタ酢酸

エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)

-N, N', N'-トリ酢酸

プロピレンジアミンテトラ酢酸

ニトリロトリ酢酸

シクロヘキサングアミンテトラ酢酸

イミノジ酢酸

2-ヒドロキシエチルグリシン

エチルエーテルジアミンテトラ酢酸

グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸

エチレンジアミンテトラプロピオン酸

フェニレンジアミンテトラ酢酸

エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラ(トリメチルアンモニウム)塩

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩

ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩

エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N, N', N'-トリ酢酸ナトリウム塩

プロピレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩

ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩

シクロヘキサングアミンテトラ酢酸ナトリウム塩

上記有機酸の金属錯塩の使用量としては、漂白能を有する処理液1ℓ当り5～400gが好ましく、特に10～200gが好ましい。

また、本発明の漂白液に使用される漂白剤としての過硫酸塩は、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムの如きアルカリ金属過硫酸塩あるいは過硫酸アンモニウムなどである。

これら過硫酸塩は処理液1ℓあたり好ましくは0.05モル～2モル用いられる。

本発明において使用される漂白液は、前記の如き有機酸の金属錯塩または過硫酸塩を漂白剤として含有するとともに、種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、とくにアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤を含有させること



が望ましい。

また、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩、燐酸塩等の pH 緩衝剤、アミノポリカルボン酸もしくはその塩、アルキルアミン類、ポリエチレンオキシド類等の通常漂白液に添加することが知られているものを適宜添加することができる。

本発明において漂白工程を漂白定着液を用いて行なう場合には、漂白定着液としては前記の如き有機酸の金属錯塩（例えば鉄錯塩）又は過硫酸塩を漂白剤として含有するとともにチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ尿素類等のハロゲン化銀定着剤を含有する組成の液が適用される。また、漂白剤と前記のハロゲン化銀定着剤の他に臭化カリウムの如きハロゲン化合物を少量添加した組成からなる漂白定着液、あるいは逆に臭化カリウムの如きハロゲン化合物を多量に添加した組成からなる漂白定着液、さらには漂白剤と多量の臭化カリウムの如きハロゲン化合物との組合せからなる組成の特異な漂白定着液等も用いることができる。前記のハロゲン化合物としては臭化カリウムの他に

ける。また、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の炭基硫酸酯加物等の保恒剤、アミノポリカルボン酸等の有機キレート化剤あるいはニトロアルコール硫酸塩等の一種の安定剤、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等の有機溶媒等を適宜含有せしめることができる。

漂白液の pH は 2.0 以上で用いられるが、一般には 4.0～9.5 で使用され、望ましくは 4.5～8.0 で使用され、最も好ましくは 5.0～7.0 である。

漂白定着液の pH は 4.0 以上で用いられるが、一般には 5.0～9.5 で使用され、望ましくは 6.0～8.5 で使用され、最も好ましくは 6.5～8.5 である。

本発明の処理方法に用いられる写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム、沃化カリウム、沃化アンモニウム等も使用することができる。

漂白定着液に含ませるハロゲン化銀定着剤としては通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の錯塩を形成する化合物、例えばチオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムの如きチオシアン酸塩、あるいはチオ尿素、チオエーテル、高濃度の臭化物、ヨウ化物等がその代表的なものである。

なお漂白定着液には漂白液の場合と同様に硫酸、重砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩からなる pH 緩衝剤を単独であるいは 2 種以上組合せて含有せしめることができる。さらにまた、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤を含有せしめることでも

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内の pH、

pAg をコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（鉛塩を含む）、

ロジウム塩（錯塩を含む）及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤雰囲気におくことにより、粒子内部及び／又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変形的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、(110)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布

用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つ事を目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び／又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

ハロゲン化銀乳剤のバインダー（又は保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を

を持つものを用いても構わない。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサノール色素が

高める硬膜剤を1種又は2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜できる量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。

感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には寸法安定性の改良などを目的として、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤（例えば p-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カプラーが用いられる。該色素形成カプラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性感光乳剤層にはイ

イエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤固にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤固にはシアン色素形成カプラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非塩酸化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4個の銀イオンが還元される必要がある4等価性であっても、2個の銀イオンが還元されるだけで良い2等価性のどちらでもよい。色素形成カプラーには色補正の効果を有しているカラードカプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって漂白促進剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が含有される。

芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリ

ング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー（融合カプラーとも言う）を色素形成カプラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びビパロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、公知の5-ピラゾロン系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、ピラゾロトリアゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリル系カプラー、インダゾロン系カプラー等を用いることができる。

シアン色素形成カプラーとしては、フェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー、カラードカプラー、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテック

ス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じて低沸点、及び又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド液中に添加すればよい。分散液又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

高沸点溶媒としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶媒が用いられる。

高沸点溶媒と共に、又はその代わりに低沸点又は水溶性有機溶媒を使用できる。低沸点の実質的に水に不溶の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、又水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メトキシグリコールアセテート、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、フェノキシエタノール等が例として挙げられる。

色素形成カプラー、カラードカプラー、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等がカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒

と併用した溶液に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができる。

感光材料の乳剤層（同一感色性層及び／又は異なる感色性層）で、現像主薬の液化体又は電子移動剤が移動して色調りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を被覆乳剤層に設けて、該中間層に含有させてもよい。

感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。

感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は感光材料が摩擦等で帯電すること起因する放電によるカブリ防止及び画像の紫外線による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない又は漂白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢の低減、加算性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を目的としてマット剤を添加できる。

感光材料には滑り摩擦を低減させるために滑剤を添加できる。

感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を横断してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が横断されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられてもよい。

感光材料の保存中のホルマリンによるマゼンタ色素形成カプラー等の劣化を防止するために、感光材料にホルマリンスカベンジャーを用いることができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を変化させる化合物を添加できる。

写真感光材料の乳剤層は、感度上昇、コントラスト上昇、又は現像促進の目的でポリアルキレンオキシド又はそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、4級アンモニウム化合物、ウレタン誘導体、炭素誘導体、イミダゾール誘導体等を含んでもよい。

感光材料には、白地の白さを強調するとともに白地部の着色を目立たせない目的で蛍光増白剤を用いることができる。

感光材料の写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には、塩布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止、写真特性（現像促進、硬膜化、増感等）改良等を目的として、種々の界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、 $\alpha$ -オレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ブテン共重合体）等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

感光材料は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩損特性、及び／又はその他の特性を向上するための

1層以上の下塗層を介して塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いてもよい。又、例えば硬膜剤の如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加すると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2層以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用であるが、目的によってはバケット塗布も用いられる。又、塗布速度は任意に選ぶことができる。

本発明の処理方法は通常、発色現像処理工程、漂白処理工程、定着処理工程、水洗処理工程及び必要に応じて安定化処理工程を行うが、漂白液を用いた処理工程と定着液を用いた処理工程の代わりに、1浴漂白定着液を用いて、漂白定着処理工程を行なうことも出来る。

これらの処理工程に組み合わせて前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処

#### 着処理工程

処理温度は通常、10℃～65℃の範囲に選ばれるが、65℃をこえる温度としてもよい。好ましくは25℃～45℃で処理される。

発色現像液は、一般に発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液からなる。発色現像主薬は芳香族第1級アミン発色現像主薬であり、アミノフェノール系及びp-フェニレンジアミン系誘導体が含まれる。これらの発色現像主薬は有機酸及び無機酸の塩として用いることができ、例えば塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、亜硫酸塩、シュウ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩等を用いることができる。

これらの化合物は一般に発色現像液1ℓについて約0.1～30gの濃度、更に好ましくは、発色現像液1ℓについて約1～15gの濃度で使用する。

上記アミノフェノール系現像剤としては例えば、0-アミノフェノール、p-アミノフェノール、5-アミノ-2-オキシトルエン、2-アミノ

理工程等を行ってもよい。これら処理において発色現像処理工程の代わりに発色現像主薬、またはそのプレカーサーを材料中に含有させておき現像処理をアクチベーター液で行なうアクチベーター処理工程を行ってもよい。これらの処理中、代表的な処理を次に示す。(これらの処理は最終工程として、水洗処理工程、又は水洗処理工程及び安定化処理工程のいずれかを行なう。)

- ・発色現像処理工程-漂白処理工程-定着処理工程
- ・発色現像処理工程-漂白定着処理工程
- ・前硬膜処理工程-発色現像処理工程-停止定着処理工程-水洗処理工程-漂白処理工程-定着処理工程-水洗処理工程-後硬膜処理工程
- ・発色現像処理工程-水洗処理工程-補足発色現像処理工程-停止処理工程-漂白処理工程-定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程-漂白定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程-漂白処理工程-定

3-オキシトルエン、2-オキシ-3-アミノ-1,4-ジメチル-ベンゼン等が含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミン系発色現像剤はN, N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は置換されていても、あるいは置換されていなくてもよい。その中でも特に有用な化合物例としてはN-N-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N-メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、N-エチル-N-β-メタンズルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩、N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン-p-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

また、上記発色現像主薬は単独であるいは2種

以上併用して用いても良い。更に又、上記発色現像主薬はカラー写真材料中に内蔵されてもよい。この場合、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像液のかわりにアルカリ液（アクチベーター液）で処理することも可能であり、アルカリ液処理の後、直ちに漂白定着処理される。

本発明に用いる発色現像液は、現像液に通常用いられるアルカリ剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウムまたは珪砂等を含むことができ、更に種々の添加剤、例えばベンジルアルコール、ハロゲン化アルカリ金属、例えば、臭化カリウム、又は塩化カリウム等、あるいは現像調節剤として例えばシトラジン酸等、保恒剤としてヒドロキシルアミンまたは亜硫酸塩等を含有してもよい。さらに各種消泡剤や界面活性剤を、またメタノール、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド等の有機溶剤等を適宜含有せしめることができる。

ポリリン酸もしくはヘキサメタリン酸等のポリリン酸等、ポリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

定着液は一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としては通常定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の錯塩を形成する化合物、例えば、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等がその代表的なものである。これらの定着剤は5g/ℓ以上、溶解できる範囲の量で使用するが、一般には70～250g/ℓで使用する。

定着液には硫酸、珪砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種pH緩衝剤を単独であるいは2種以上組み合わせて含有せしめることができる。さらに又、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤を含有せしめる

本発明に用いる発色現像液のpHは通常7以上であり、好ましくは約9～13である。

また、本発明に用いられる発色現像液には必要に応じて酸化防止剤としてジエチルヒドロキシアミン、テトロン酸、テトロンイミド、2-アニリノエタノール、ジヒドロキシアセトン、芳香族第2アルコール、ヒドロキサム酸、ペントースまたはヘキソース、ピロガロール-1、3-ジメチルエーテル等が含有されていてもよい。

本発明に用いる発色現像液中には、金属イオン封鎖剤として、種々のキレート剤を併用することができる。例えば、該キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミノ五酢酸等のアミノポリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）もしくはエチレンジアミンテトラリン酸等のアミノポリホスホン酸、クエン酸もしくはグルコン酸等のオキシカルボン酸、2-ホスホノブタン 1, 2, 4-トリカルボン酸等のホスホノカルボン酸、トリ

こともできる。又、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸付加物等の保恒剤、アミノポリカルボン酸等の有機キレート化剤あるいはニトリアルコール、硝酸塩等の安定剤、水溶性アルミニウム塩の如き硬膜剤、メタノール、ジメチルスルホアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒等を適宜含有せしめることができる。

定着液のpHは3.0以上で用いられるが、一般には4.5～10で使用され、望ましくは5～9.5で使用され、最も好ましくは6～9である。

以下余白

## 合成例 (1)

1. 4-ビス(ビス(2-N, N-ジメチルアミノエチル)アミノメチル)ベンゼンの合成

## 例示化合物(5)

$\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン(175.1g, 1.0モル)をビス(2-N, N-ジメチルアミノエチル)アミン(350.4g, 2.2モル)とエタノール 300mlの還流溶液中に添加した。

3時間還流した後、反応混合物を熱いうちにろ過し、ろ液を濃縮した残渣を50重量%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、NaClで飽和し、n-ブタノールで抽出した。n-ブタノールを留去してその残渣をアセトニトリルから精製した。

収量391g(93%)

構造をNMR及びFD-MSの親ピークより確認した。

| 元素分析値 | C     | H     | N     |
|-------|-------|-------|-------|
| 計算値   | 68.5% | 11.5% | 20.0% |
| 測定値   | 68.4% | 11.3% | 19.9% |

## 合成例(3)

1. 3-ビス(ビス(N, N-ジメチルカルバモイルメチル)アミノメチル)ベンゼンの合成

## (例示化合物(18))

$\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-m-キシレン(175.1g, 1.0モル)をビス(N, N-ジメチルカルバモイルメチル)アミン(411.9g, 2.2モル)とエタノール 300mlの還流溶液中に添加した。

3時間還流した後、反応混合物を熱いうちにろ過し、ろ液を濃縮した残渣を50重量%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、NaClで飽和し、n-ブタノールで抽出した。n-ブタノールを留去してその残渣をアセトニトリルから精製した。

収量429g(90%)

構造をNMR及びFD-MSの親ピークから確認した。

| 元素分析値 | C     | H    | N     |
|-------|-------|------|-------|
| 計算値   | 60.5% | 8.5% | 17.6% |
| 測定値   | 60.2% | 8.3% | 17.5% |

## 合成例(2)

1. 4-ビス(ビス-(N, N-ジエチルチオカルバモイルメチル)アミノメチル)ベンゼンの合成

## 例示化合物(19)

$\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン(175.1g, 1.0モル)をビス(N, N-ジエチルチオカルバモイルメチル)アミン(606.0g, 2.2モル)とエタノール 300mlの還流溶液中に添加した。

3時間還流した後、反応混合物を熱いうちにろ過し、ろ液を濃縮した残渣を50重量%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、NaClで飽和し、n-ブタノールで抽出した。n-ブタノールを留去してその残渣をアセトニトリルから精製した。

収量555g(85%)

構造をNMR及びFD-MSの親ピークより確認した。

| 元素分析値 | C     | H    | N     |
|-------|-------|------|-------|
| 計算値   | 58.8% | 8.6% | 12.9% |
| 測定値   | 58.6% | 8.4% | 12.7% |

## 合成例(4)

1. 4-ビス(ビス(2-メチルチオエチル)アミノメチル)ベンゼンの合成

## 例示化合物(3)

$\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン(175.1g, 1.0モル)をビス(2-メチルチオエチル)アミン(363.7g, 2.2モル)とエタノール 300mlの還流溶液中に添加した。

3時間還流した後、反応混合物を熱いうちにろ過し、ろ液を濃縮した残渣を50重量%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、NaClで飽和し、n-ブタノールで抽出した。n-ブタノールを留去してその残渣をアセトニトリルから精製した。

収量398g(92%)

構造をNMR及びFD-MSの親ピークから確認した。

| 元素分析値 | C     | H    | N    |
|-------|-------|------|------|
| 計算値   | 55.5% | 8.4% | 6.5% |
| 測定値   | 55.3% | 8.3% | 6.4% |

## 合成例 (5)

1. 4-ビス(ビス(2-メトキシエチル)アミノメチル)ベンゼンの合成

## 例示化合物(9)

$\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン(175.1g, 1.0モル)をビス(2-メトキシエチル)アミン(293.0g, 2.2モル)とエタノール 300mlの還流溶液中に添加した。

3時間還流した後、反応混合物を熱いうちにろ過し、ろ液を濃縮した残渣を50重量%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、NaClで飽和し、n-ブタノールで抽出した。n-ブタノールを除去してその残渣をアセトニトリルから精製した。

収量343g(93%)

構造をNMR及びFD-MSの観ピークより確認した。

| 元素分析値 | C     | H    | N    |
|-------|-------|------|------|
| 計算値   | 65.2% | 9.8% | 7.6% |
| 測定値   | 65.1% | 9.8% | 7.5% |

ドシアンカブラー)及び0.07gの4-オクタデシルスクシンイミド-2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-1-インダノン(DIR化合物)を溶解した0.7gのトリクレツルホスフェート(TCP)を含有している低感度赤感性乳剤膜。

図2…1.2gの高感度赤感性沃臭化銀乳剤(6モル%の沃臭化銀含有)、1.4gのゼラチン並びに0.20gの図1で用いたシアンカブラー及び

0.02gの図1で用いたカラードシアンカブラーを溶解した0.22gのTCPを含有している高感度赤感性乳剤膜。

図3…0.05gの2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン(汚染防止剤)を溶解した0.05gのn-ブチルфтаレート(DBP)及び0.7gのゼラチンを含有している中間膜。

図4…緑感性に色増感された0.90gの低感度沃臭化銀(沃臭化銀5モル%含有)乳剤及び2.1gのゼラチン並びに0.8gの1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-[[ $\alpha$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-アセトアミド]ベンズア

## 実施例-1

下引き加工したセルローストリアセテートフィルムからなり、ハレーション防止層(黒色コロイド銀0.38gおよびゼラチン3.2gを含有する)を有する透明支持体上に、下記の各層を順番に塗設することにより試料1を作製した。なお、下のすべての実施例において、感光材料中への添加量は1 $\mu$ 当たりのものを示し、又ハロゲン化銀乳剤とコロイド銀は銀に換算して示した。

各層は次の如きものである。

図1…赤感性に色増感された1.3gの低感度赤感性沃臭化銀(沃臭化銀5モル%含有)乳剤及び1.3gのゼラチン並びに0.7gの1-ヒドロキシ-N-[ $\delta$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル]-2-ナフトアミド(シアンカブラー)、0.07gの1-ヒドロキシ-4-[4-(1-ヒドロキシ- $\delta$ -アセトアミド-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ)フェノキシ]-N-[ $\delta$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル]-2-ナフトアミド・ジナトリウム(カラー

ミド)-5-ピラゾロン(マゼンタカブラー)、0.15gの1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルスクシンイミドアニリン)-5-ピラゾロン(カラードマゼンタカブラー)、0.016gの図1で用いたDIR化合物を溶解した0.95gのTCPを含有している低感度緑感性乳剤膜。

図5…緑感性に色増感された1.7gの高感度緑感性沃臭化銀(沃臭化銀4モル%含有)乳剤、

1.9gのゼラチン並びに0.20gの図4で用いたマゼンタカブラー及び0.049gの図4で用いたカラードマゼンタカブラーを溶解した0.60gのDNPを含有する高感度緑感性乳剤膜。

図6…0.15gの黄色コロイド銀、0.2gの汚染防止剤(図3に含有と同じもの)を溶解した0.11gのDBP及び1.5gのゼラチンを含有するイエローフィルター膜。

図7…青感性に色増感された0.25gの低感度沃臭化銀(沃臭化銀4モル%含有)乳剤及び1.9gの



ゼラチン並びに 1.5g の  $\alpha$ -ピバロイル- $\alpha$ -  
(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキ  
ソイミダゾリジン-4-イル)-2'-クロロ-  
5'-[ $\alpha$ -ドデシルオキシカルボニル]エトキ  
シカルボニル]アセトアニライド(イエローカブ  
ラー)を溶解した 0.6g の TCP を含有する低感  
度青感性乳剤膜。

図8…青感性に色増感された 0.9g の高感度沃  
臭化銀(沃化銀 2 モル%含有)乳剤、1.5g のゼ  
ラチン並びに 1.30g の図7で用いたイエローカブ  
ラーを溶解した 0.65g の TCP を含有する高感度  
青感性乳剤膜。

図9…2.3g のゼラチンを有する保護膜。

膜、それぞれの層には硬膜剤、延膜剤を加えた。

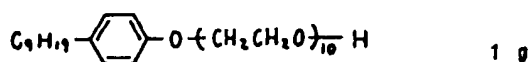
このようにして得られた試料1にタングステン  
光源を用いてフィルターにより色温度を4900°K  
に調節して一定量の露光を施した後、下記の処理  
を行った。

|      |       |
|------|-------|
| 処理工程 | 処理時間  |
| 発色現像 | 3分15秒 |

水を加えて1ℓとし、水酸化カリウム又は  
20%硫酸を用いて pH 10.06 に調整する

[安定液]

ホルマリン(35%水溶液) 7.0ml



水を加えて 1ℓ

漂白定着液は、下記処方の処理液を用い、この  
うち漂白定着液(1)ないし(3)は、本発明に  
もとづかない比較処理用漂白定着液であり、漂白  
定着液(4)ないし(7)は、本発明の化合物を  
添加した漂白定着液である。

次に使用した各漂白定着液の組成を示す。

漂白定着液

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| エチレンジアミンテトラ酢酸ジアンモ<br>ニウム塩 | 7.5g  |
| エチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)         |       |
| アンモニウム錯塩                  | 150g  |
| 亜硫酸ナトリウム                  | 10.0g |
| チオ硫酸アンモニウム                | 200g  |

|      |        |
|------|--------|
| 漂白定着 | 1分～30分 |
| 水洗   | 2分     |
| 安定   | 1分     |
| 乾燥   |        |

各処理は下記処方により調整した処理液を用い  
た。処理温度は38℃である。

[発色現像液]

|  |      |
|--|------|
| 炭酸カリウム   | 30g  |
| 炭酸水素ナトリウム  | 2.5g |
| 亜硫酸カリウム  | 5g   |
| 臭化ナトリウム  | 1.3g |
| 沃化カリウム   | 2mg  |
| ヒドロキシアミン硫酸塩                                      | 2.5g |
| 塩化ナトリウム  | 0.6g |
| ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム                               | 2.5g |
| 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-<br>N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アニリン |      |
| 硫酸塩  | 4.8g |
| 水酸化カリウム  | 1.2g |

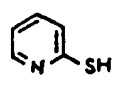
漂白促進剤(第1表記載化合物) 2.0g

水で 1ℓ

水酸化アンモニウムで pH 7.0 に調整する。

上記漂白定着液によって38℃、30分間に亘  
り処理するフィルムの脱銀完了時間を比較した。

第1表

| 漂白定着液 | 漂白促進剤   | クリアリングタイム |
|-------|---|-----------|
| (1)   | 無添加   | 30分以上     |
| (2)   | チオ 尿素   | 11分       |
| (3)   |  | 12分       |
| (4)   | 例示化合物(4)  | 4分30秒     |
| (5)   | 例示化合物(6)  | 4分30秒     |
| (6)   | 例示化合物(8)  | 4分        |
| (7)   | 例示化合物(19)   | 4分        |

クリアリングタイム：残留銀量が 0.05g/㎡ 以下にな  
る時間(以下の表にても同様定投する。)

第1表から明らかなように、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウム錯塩を漂白剤とする漂白定着液では、従来知られている促進剤を添加しても、大巾な改良はみられないが本発明の化合物を添加すると、短時間で脱色が完了することがわかる。

#### 実施例-2

実施例1で用いたと同じ試料、同じ処理工程に従い、処理を行った。但し、漂白定着液は、下記のものを使用した。

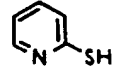
##### 漂白定着液

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| ジエチレントリアミンペンタ酢酸         | 7.5 g  |
| ジエチレントリアミンペンタ酢酸鉄        |        |
| (Ⅲ)シアンモニウム塩             | 180 g  |
| 亜硫酸アンモニウム               | 10.0 g |
| チオ硫酸アンモニウム              | 200 g  |
| 漂白促進剤(第2表記載化合物)         | 2.0 g  |
| 水で                      | 1ℓ     |
| 水酸化アンモニウムで pH 7.0に調整する。 |        |

上記漂白定着液によって処理するフィルムの脱

色完了時間を比較した。

第 2 表

| 漂白定着液 | 漂白促進剤   | クリアリングタイム |
|-------|---|-----------|
| (8)   | 無添加   | 9 分       |
| (9)   | チオ尿素  | 8 分       |
| (10)  |  | 8 分       |
| (11)  | 例示化合物(9)  | 4分10秒     |
| (12)  | 例示化合物(13)   | 3分20秒     |
| (13)  | 例示化合物(14)   | 3分20秒     |
| (14)  | 例示化合物(22)   | 3分30秒     |

以下余白

第2表から明らかなようにジエチレントリアミンペンタ酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を漂白剤とするような、漂白定着液では、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を漂白剤とする漂白定着液(実施例1)よりもそれ自体酸化力は高いが、従来知られている促進剤では漂白促進効果は認められない。ところが本発明の化合物を添加すると著しい漂白促進効果が認められた。

#### 実施例-3

実施例-1で用いたと同じ試料を次のような処理工程に従い、処理を行なった。

| 処理工程 | 処理時間   |
|------|--------|
| 発色現像 | 3分     |
| 前処理  | 2分     |
| 漂白定着 | 1分~30分 |
| 水洗   | 2分     |
| 安定   | 1分     |
| 乾燥   |        |

なお、発色現像液は実施例-1で用いたと同じものを用い、漂白定着液は、実施例-1の漂白定

着液(1)を用いた。

前処理浴は次の組成のものを用いた。

|          |       |
|----------|-------|
| 水酢酸      | 30ml  |
| 水酸化ナトリウム | 2.4 g |
| 水で       | 1ℓ    |
| pH       | 4.1   |

上記、前処理液に実施例-1で漂白定着液に添加した本発明の化合物及び比較化合物を1ℓ当り2g添加したところ、比較化合物では、添加効果はあらわれなかったが本発明の化合物を添加すると実施例-1及び2で漂白定着液に添加したと同様の促進効果が得られた。

#### 実施例-4

実施例-1で用いたと同じ試料1にタングステン光源を用いてフィルターにより色温度を4900°Kに調節し、一定量の露光を施した後、下記の処理を行った。

| 処理工程 | 処理時間     |
|------|----------|
| 発色現像 | 3分15秒    |
| 漂白   | 1分~6分30秒 |

|   |   |       |
|---|---|-------|
| 水 | 洗 | 2分    |
| 定 | 着 | 6分30秒 |
| 水 | 洗 | 3分    |
| 安 | 定 | 1分    |
| 乾 | 燥 |       |

各処理において発色現象と安定化には、実施例-1で用いた処理液を用い、漂白および定着は下記処方の処理液を用いた。

## 漂白液

|                   |        |
|-------------------|--------|
| エチレンジアミンテトラ酢酸     |        |
| ツアンモニウム塩          | 20.0 g |
| エチレンジアミンテトラ酢酸鉄    |        |
| (Ⅲ) アンモニウム錯塩      | 150 g  |
| 臭化アンモニウム          | 150 g  |
| 硝酸ナトリウム           | 35.0 g |
| 水溶液               | 10.0 g |
| 漂白促進剤(第2表記載化合物)   | 2.0 g  |
| 水で                | 1ℓ     |
| 水酸化アンモニウムで pH 6.2 |        |

## 定着液

第3表から明らかなように、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を漂白剤とする漂白液中に従来知られているような漂白促進剤を添加しても、漂白速度の促進幅は小さいが本発明に係る化合物を添加すると大きく促進した。

なお、本発明の化合物を漂白液中ではなく、実施例-3で用いたのと同じ組成の前処理液を設け、その中に添加した場合も同様の効果が得られた。

## 実施例-5

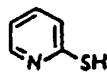
実施例-1で用いたのと同じ試料1にタングステン光源を用いてフィルターにより色温度を4900°Kに調節し、一定量の露光を施した後、下記の処理を行った。

|      |        |
|------|--------|
| 処理工程 | 処理時間   |
| 発色現象 | 3分     |
| 前処理  | 2分     |
| 漂 白  | 1分～20分 |
| 定 着  | 8分     |
| 水 洗  | 2分     |
| 安 定  | 1分     |

|            |       |
|------------|-------|
| チオ硫酸アンモニウム | 120 g |
| 亜硫酸アンモニウム  | 20 g  |
| 水で         | 1ℓ    |

上記漂白液に、第3表に示した本発明の漂白促進剤及び比較化合物を添加した。添加量はそれぞれ1ℓ当り2gとし、処理するフィルムの脱色完了時間を比較した。

第 3 表

| 漂白液  | 漂白促進剤   | クリアリングタイム |
|------|---|-----------|
| (15) | 無 添 加   | 7 分       |
| (16) | チ オ 尿 素   | 5分30秒     |
| (17) |  | 5分40秒     |
| (18) | 例示化合物(10)   | 5分10秒     |
| (19) | 例示化合物(2')   | 3分20秒     |
| (20) | 例示化合物(11)   | 3分40秒     |
| (21) | 例示化合物(14)   | 3分20秒     |

## 乾 燥

各処理は38℃で行い、発色現象、定着および安定化は実施例1で用いたのと同じ処理液を用い、前処理液は実施例3で用いたのと同じ処理液を用い、第4表に示す本発明の化合物及び比較化合物を添加したが、漂白液は下記処方のものを用いた。

## 漂白液処方

|            |      |
|------------|------|
| 過硫酸アンモニウム  | 40 g |
| 塩化ナトリウム    | 20 g |
| 第1リン酸ナトリウム | 10 g |
| リン酸        | 5ml  |
| 水で         | 1ℓ   |

各処理におけるフィルムの漂白完了時間を測定し第4表に示した。なお漂白完了時間は、定着完了後に残存銀量が零となるに要する漂白処理時間を示し前浴の漂白促進効果を比較した。

以下余白

第 4 表

| 前処理液 | 漂白促進剤              | クリアリングタイム |
|------|--------------------|-----------|
| (22) | 無 添 加              | 20分以上     |
| (23) | ジエチルアミノ<br>エタンチオール | 4分30秒     |
| (24) | モノチオグリ<br>セロール     | 4分20秒     |
| (25) | 例示化合物(12)          | 2分40秒     |
| (26) | 例示化合物(15)          | 2分30秒     |
| (27) | 例示化合物(7)           | 2分 5秒     |
| (28) | 例示化合物(22)          | 2 分       |

以下余白

上記第4表から明らかな如く、本発明の化合物を含有せしめない前処理液を用いた場合には、脱色に長時間かかるが本発明の化合物を含む前処理液を用いることにより短時間で十分処理が可能である。

## 実施例-6

実施例-1で用いた試料1の層1、層4及び層7のそれぞれに第5表に示したように本発明の漂白剤を1平方メートルあたり  $1.5 \times 10^{-4}$  モルになるように添加した試料(1)～(5)を作成し、実施例1と同様に露光を施した後、実施例2で行った処理(漂白定着液として漂白促進剤を添加していない漂白定着液(8)を用いた)を行い脱色完了時間を比較した。

以下余白

第 5 表

| 試 料 | 漂白促進剤     | クリアリングタイム |
|-----|-----------|-----------|
| (1) | な し       | 9 分       |
| (2) | 例示化合物(5)  | 3分30秒     |
| (3) | 例示化合物(16) | 3分30秒     |
| (4) | 例示化合物(17) | 3分30秒     |
| (5) | 例示化合物(9)  | 3分30秒     |

以下余白

第5表より明らかなように、本発明の漂白促進剤はハロゲン化銀カラー感光材料中に添加しても、処理液中に添加した時と同様な漂白促進効果が得られる。

## 実施例-7

実施例1で用いた試料1及び実施例6で用いた試料(2)～(5)を実施例1と同様に露光を施した後、実施例5で行った処理(但し前処理液は、漂白促進剤を用いない前処理液(22)を用いた)を行い脱色完了時間を比較した。

第 6 表

| 試 料 | 漂白促進剤     | クリアリングタイム |
|-----|-----------|-----------|
| 1   | な し       | 20分以上     |
| (2) | 例示化合物(5)  | 2分20秒     |
| (3) | 例示化合物(16) | 2分10秒     |
| (4) | 例示化合物(17) | 2分15秒     |
| (5) | 例示化合物(19) | 1分50秒     |

第6表より明らかなように、本発明の漂白促進剤はカラー感光材料中に添加しても、処理液中に添加した時と同様な漂白促進効果が得られる。

手続補正書(自発)

昭和60年12月09日

特許庁長官 字 第 道 郎 殿

1. 事件の表示 60-270547  
昭和60年11月29日付提出の特許願(2)

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真材料の処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵生

4. 代理人 千 102

住所 東京都千代田区九段北4丁目1番1号

九段一口坂ビル電話263-9524

氏名 (7614) 弁理士 市之瀬 宮夫

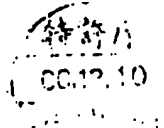
5. 補正の対象

明細書全文の浄書(内容に変更なし)

6. 補正の内容

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**